

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08J 7/04, C08G 81/02, C08J 7/18	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/44818 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. August 2000 (03.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00545 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Januar 2000 (25.01.00) (30) Prioritätsdaten: 199 02 948.2 26. Januar 1999 (26.01.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CREA VIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVA- TION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, D-45772 Marl (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OTTERS BACH, Peter [DE/DE]; Zum Beuel 14, D-51570 Windeck (DE). LOHMER, Gunther [DE/DE]; Margaretenplatz 4, D-45470 Mülheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, IL, JP, KR, NO, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD FOR MODIFYING POLYMER SUBSTRATES BY SURFACE FIXING OF FUNCTIONAL MACRO- MOLECULES		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR MODIFIZIERUNG VON POLYMERSUBSTRATEN DURCH OBERFLÄCHENFIXIERUNG EIGENSCHAFTSBESTIMMENDER MAKROMOLEKÜLE		
(57) Abstract		
<p>The invention relates to a method for modifying the surface of polymer substrates by means of radiation-induced or thermally induced graft polymerisation of a monomer and a functional polymer. According to the invention, the modified surfaces can be used for producing medico-technical products or hygiene articles.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung der Oberfläche von Polymersubstraten mittels strahleninduzierter oder thermisch induzierter Pfropfpolymerisation eines Monomers und eines eigenschaftsbestimmenden Polymers. Die erfindungsgemäss modifizierten Oberflächen können zur Herstellung von medizintechnischen Produkten oder Hygieneartikeln verwendet werden.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Modifizierung von Polymersubstraten durch Oberflächenfixierung eigenschaftsbestimmender Makromoleküle

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von Polymersubstraten
5 durch Aufpfropfung eigenschaftsbestimmender Makromoleküle.

Die Modifizierung von Kunststoffoberflächen, speziell von technisch genutzen Produkten, ist von großem wirtschaftlichen Interesse. Als technisch und wirtschaftlich bedeutend hat sich in diesem Zusammenhang vor allem die Pfropfpolymerisation aliphatisch ungesättigter Monomere erwiesen, da hierdurch neue Verwendungsmöglichkeiten für bereits im Markt etablierte
10 Standardkunststoffe gefunden werden können. Durch die Veränderungen der Kunststoffoberflächen können auf eine effiziente und ökonomische Art Produkte mit auf den speziellen Einsatzzweck optimierten Grenzflächeneigenschaften hergestellt werden. Diese veränderten Eigenschaften können unter anderem zu hydrophilierten, schmutzabweisenden,
15 bedruckbaren, lösemittelbeständigeren und flammhemmenden Oberflächen führen. Einen Überblick über die vielfältigen Möglichkeiten zur Eigenschaftsveränderung synthetischer Polymere durch photoinduzierte Pfropfungen liefert Jr. J. C. Arthur in Dev. Polymer Photochem. 2 (1981) 39.

Es sind verschiedene Verfahren bekannt, mit denen die Oberflächen von Polymeren durch
20 Pfropfpolymerisationen modifiziert werden können. Im allgemeinen geht der Pfropfreaktion eine Aktivierung der entsprechenden Oberfläche voraus, d. h. es werden entweder vor der eigentlichen Pfropfung oder auch zeitgleich mit ihr reaktive Zentren auf der Oberfläche des Substrats erzeugt, die im weiteren Verlauf der Reaktion als Ausgangspunkte für die eigentliche
25 Polymerisation dienen. Diese Oberflächenaktivierung kann z. B. durch Gamma-Strahlung, ultraviolette Strahlung mit Wellenlängen kleiner als 180 nm, Plasmabehandlung, Ozonisierung, elektrische Entladungen, Flammenbehandlung, Makroinitiatoren oder Photoinitiatoren erfolgen.

Es ist aus US 4 189 364 bekannt, daß sich Polymeroberflächen durch Eintauchen in eine
30 Lösung von 2-Hydroxyethylmethacrylat und Dimethacrylat und Bestrahlung mit einer ^{60}Co -Quelle so modifizieren lassen, daß die neu erzeugte Oberfläche eine deutlich verbesserte

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Wasseraufnahme zeigt. Nachteilig an dieser Methode ist, daß der Einsatz von ^{60}Co -Quellen aufwendig und entsprechend kostspielig ist. Weiterhin ist die Art der von dieser Quelle ausgehenden Strahlung sehr unspezifisch und nicht auf die Oberfläche des zu modifizierenden Substrates beschränkt, was zu unerwünschten Veränderungen der mechanischen und chemischen Bulkeigenschaften des Polymeren führt.

Die Aktivierung einer Oberfläche mit ultravioletter Strahlung einer Wellenlänge kleiner als 180 nm setzt die weitgehende Abwesenheit von Sauerstoff während der Aktivierungsphase voraus, da dieser bei der genannten Wellenlänge eine sehr starke Absorption zeigt. Da andererseits die Aktivierung durch diese Methode, die letztendlich auf Bildung oxidierte Reaktionsstellen beruht, einen Mindestpartialdruck an Sauerstoff voraussetzt, ist ein reproduzierbarer Aktivierungsschritt im Rahmen eines technischen Verfahrens nur unter großen Schwierigkeiten möglich. In diesem Zusammenhang bereitet auch die kontinuierliche Intensitätsabnahme entsprechender Bestrahlungsröhren große Probleme. Daneben ist eine unerwünschte Veränderung der Bulkeigenschaften des Substrates durch die Bestrahlung schwer zu vermeiden, da bei derartig energiereicher Strahlung auch Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen gebrochen werden können.

Eine Plasmavorbereitung, wie in EP 0 574 352 beschrieben, stellt ebenfalls einen unter Vakuum ablaufenden Prozeß dar, der das Verfahren praktisch auf einen Batch-Prozeß reduziert, zumindest aber eine kontinuierliche Prozeßführung stark erschwert. Weiterhin ist auch hier eine entsprechend aufwendige Geräteausstattung erforderlich. Zudem ist die Aktivierung aufgrund der Vielzahl an unabhängigen Plasmaparametern (Einsatz von Inert- und Reaktivgasen, Energieeintrag, Behandlungsdauer) schwierig zu reproduzieren.

25

Die Ozonisierung einer Polymeroberfläche zur Bildung oxidierte Reaktionszentren, wie z.B. in EP 0 378 511 beschrieben, ist aufgrund der toxikologischen Bedenklichkeit und der Flüchtigkeit von Ozon nur unter Anwendung besonderer Schutzmaßnahmen durchzuführen. Die reproduzierbare Einstellung entsprechender Ozonkonzentrationen, um im Rahmen der Qualitätssicherung eines technologischen Prozesses die gleichbleibende Qualität der hergestellten Produkte sicherstellen zu können, erfordert aufwendige Kontrollmechanismen.

Andere Methoden zur Bildung reaktiver Reaktionszentren wie z. B. Hydroperoxiden sind in US 4 311 573 oder US 4 589 964 beschrieben. Auch hier werden aufwendige Bestrahlungseinheiten oder toxikologisch bedenkliche Metallsalze eingesetzt.

- 5 Elektrische Entladungen, wie sie z.B. im Rahmen einer Korona-Behandlung zur Oberflächenaktivierung eingesetzt werden, sind aufgrund der methodenspezifischen Anforderungen im allgemeinen nur auf großflächige Substrate mit einfacher Geometrie, wie Folienbahnen oder extrudierte Profile, anwendbar. Analoges gilt auch für eine Flammenbehandlung von Polymeren, wobei in diesem Fall noch die stärkere thermische Belastung besonders exponierter
- 10 Stellen des Substrates hinzukommt. Einen Vergleich beider Methoden mit denkbaren und bereits realisierten Anwendungen liefert z. B. K. W. Gerstenberg in Coating 9 (1994) 324 und Coating 10 (1994) 355.

- Weitere Möglichkeiten zur Erzeugung von aktivierten Oberflächen bietet die Verwendung von
- 15 Initiator-molekülen, wie Makroinitiatoren oder Photoinitiatoren.

- Die Wirkung von Makroinitiatoren beruht darauf, daß vorgebildete Polymere mit reaktiven Gruppen auf das zu modifizierende Substrat aufgebracht werden. Die Anbindung an das Substrat ist in diesem Fall rein physikalisch. Die eigentliche Pflropfung wird durch eine
- 20 thermische oder photochemische Anregung der entsprechenden reaktiven Gruppen des Makroinitiators gestartet. Diese Methode setzt einerseits die Synthese von häufig nicht kommerziell erhältlichen Makroinitiatoren voraus, andererseits muß die dauerhafte physikalische Anbindung des Makroinitiators an das jeweilige Substrat, auch unter Lösemittel- und Temperatureinfluß gewährleistet sein.

25

- Die Verwendung von Photoinitiatoren zur Pflropfung basiert im wesentlichen auf einer Kettenübertragung und ist universell anwendbar. Initiatorradikale oder Polymerradikale abstrahieren dabei vom jeweiligen Substrat z.B. Wasserstoff- oder Chloratome und bilden Makroradikale, die die Pflropfpolymerisation der zugesetzten Monomeren auslösen. Wie von
- 30 H. G. Elias in Makromoleküle Bd. 1 (1990) 572 ff. beschrieben, ist die erreichbare Pflropfausbeute dabei jedoch wegen der geringen Übertragungskonstanten von Polymerradikalen sehr niedrig.

Die Pfropfung von HDPE, LDPE und Polystyrol mit Acrylsäure und Benzophenon als Photoinitiator in der Gasphase, die von K.Allmer et al. in J.Polym.Sc., Part A, 26, 2099 - 2111 (1988) beschrieben wurde, ist ein solches Verfahren mit niedrigen Übertragungskonstanten. Niedrigere Übertragungskonstanten bedeuten eine geringe chemische Bindung vom Polymer zum Substrat und damit in der Regel schlechte mechanische Eigenschaften der Beschichtung. Zudem eignet sich ein solches Verfahren nicht für Monomere, die nicht in die Gasphase überführbar sind, wie z. B. Natriumstyrolsulfonat. Auch die Methode von S.Tazuke et al., beschrieben in ACS Symp. Ser. 121, 217-241 (1980), bei der das Polymersubstrat in eine den Photoinitiator und das Monomer enthaltenden Lösung getaucht und bestrahlt wird, gehört zu den Verfahren, die niedrige Übertragungskonstanten aufweisen.

Dagegen werden nach H.Kubota et al. I (J.Polym.Sc.:Polym.Ed.Lett., 19, 457-462 (1981)) PP- und LDPE-Filme mit einer Lösung vorbehandelt, die den Photoinitiator, nämlich wiederum Benzophenon, Anthrachinon oder Benzoylperoxid, und Polyvinylacetat als Träger für den Photoinitiator neben Aceton oder Chloroform als Lösungsmittel enthält. Dadurch wurde der Photoinitiator nach dem Entfernen des Lösemittels auf der Substratoberfläche physikalisch fixiert. Mit diesem Verfahren konnte Methylmethacrylat in der Gasphase oder Acrylsäure und Methacrylsäure in flüssiger Phase mit hohen Ausbeuten auf die vorbehandelten Substratoberflächen gepfropft werden. H.Kubota et al II, J.Polym.Sc.:Polym.Ed.Lett., 20, 17-21 (1982), haben den Einfluß verschiedener Lösemittel auf die Gasphasen-Pfropfung der Monomeren auf wie beschrieben vorbehandelte Substratoberflächen untersucht. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die Mitverwendung eines Filmbildners, nämlich Polyvinylacetat, als Träger für den Photoinitiator. Zum einen ist es nicht ohne weiteres möglich, den Photoinitiator so homogen wie erwünscht in dem Filmbildner zu verteilen, zum anderen ist es unvermeidlich, daß auch der Filmbildner auf das Substrat gepfropft wird, was die Einheitlichkeit der Beschichtung beeinträchtigt. Schließlich wird das Monomer nicht nur auf das zu modifizierende Substrat, sondern unvermeidlich auch auf den Filmbildner gepfropft, im Extremfall, je nach der Pfropfbarkeit des jeweiligen Substrats, praktisch ausschließlich auf den Filmbildner.

Z.P.Yao und B.Rånby haben ein kontinuierliches Verfahren beschrieben, bei dem Acrylamid oder Acrylsäure auf HDPE-Filme gepfropft wird (J.Appl.Pol.Sci., 40 1647 (1990)). Dazu wird

der Film durch eine Lösung von Monomer und Benzophenon als Photoinitiator in Aceton als Lösemittel geführt ("presoaking") und bestrahlt. Im Falle von Acrylamid wirkte zusätzlich sublimierter Acrylamiddampf bei der strahleninduzierten Pfropfung mit. Das Verfahren eignet sich zur Beschichtung von flächigen Gebilden, wie Filmen. Eine grundlegende Modifizierung einer regellos geformten Substratoberfläche ist nicht möglich. Weiterhin ist nachteilig, daß die Zeit für das "presoaking" und die Bestrahlungszeit starr aneinander gekoppelt sind, da das Verfahren kontinuierlich arbeitet. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß eine Thermostatisierung der "presoaking"-Lösung nicht vorgesehen ist. Eine optimale Abstimmung der für den Erfolg entscheidenden Parameter, nämlich Konzentration von Initiator, Monomer und Lösemittel, Temperatur der Lösung, Zeitdauer des "presoaking" und Zeitdauer der Bestrahlung, ist nicht möglich.

Gegenstand der europäischen Patentanmeldung Nr. 0 872 512 ist ein Verfahren zur Modifizierung der Oberfläche von Polymersubstraten mittels photochemisch induzierter Pfropfpolymerisation, bei dem das Polymersubstrat zunächst mit einem Photoinitiator und mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren vorbehandelt und dann auf das vorbehandelte Polymersubstrat durch elektromagnetische Strahlung induziert mindestens ein weiteres aliphatisch ungesättigtes Monomer polymerisiert wird. Da bei der beschriebenen Art von Pfropfpolymerisation unter ökonomischen Reaktionsbedingungen nur kurzketzige Pfropfpolymere erhalten werden können, ist eine Hydrophilierung der modifizierten Oberfläche nur eingeschränkt möglich. Analoges gilt für eine Verminderung des Haft- bzw. Gleitreibungswiderstandes derart modifizierter Oberflächen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein technisch einfaches und ökonomisches Verfahren zur Modifizierung von beliebig gestalteten Polymeroberflächen durch eine kontrollierte Pfropfpolymerisation zu entwickeln.

Kurzbeschreibung der Erfindung

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß mit einem Verfahren zur Modifizierung der Oberfläche von Polymersubstraten durch Pfropfpolymerisation mit aliphatisch ungesättigten Monomeren gelöst, bei dem das Polymersubstrat zunächst mit einem Polymerisationsinitiator und mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomer vorbehandelt und dann auf das

vorbehandelte Polymersubstrat mindestens ein im wesentlichen eigenschaftsvermittelndes Polymer gepfropft wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Modifizierung der Oberfläche
5 von Polymersubstraten mittels durch elektromagnetische Strahlung oder thermisch induzierter
Pfropfreaktion mindestens eines olefinischen Monomers und mindestens eines Polymers, wobei
das Polymersubstrat vor der Pfropfung mit dem mindestens einen Polymer mit einer Lösung
aus

- 10 a) mindestens einem olefinisch ungesättigtem Monomer,
b) mindestens einem Thermoinitiator
und/oder mindestens einem Photoinitiator,
b) gegebenenfalls einem Lösungsmittel
vorbehandelt wird.

15

Diese Lösung kann zusätzlich ein oder mehrere Polymere enthalten, wobei die Pfropfung
unmittelbar nach der Vorbehandlung erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in mehreren Variationen ausgeübt werden. So kann das
20 eigenschaftsvermittelnde Polymer direkt in die Reaktionslösung zur Vorbehandlung des
Polymersubstrates mitgebracht werden, d. h., die Vorbehandlungslösung besteht aus
Initiator (bzw. Initiatorenkombinationen), aliphatischem Monomer (bzw.
Monomerenmischung), eigenschaftsvermittelndem Polymeren (bzw. Polymerenkombinationen)
sowie gegebenenfalls einem zusätzlichen Lösemittel (bzw. Lösemittekkombinationen) (Variante
25 I).

In einem anderen Fall besteht die Vorbehandlungslösung lediglich aus Initiator (bzw. Initiato-
renkombinationen), aliphatischem Monomer (bzw. Monomerenmischung) sowie
gegebenenfalls einem zusätzlichen Lösemittel. Die Aufbringung des eigenschaftsvermittelnden
30 Polymeren (bzw. Polymerenkombinationen), gegebenenfalls in Kombination mit einem
aliphatischem Monomer (bzw. Monomerenmischung) sowie gegebenenfalls weiterer
Komponenten, wie z. B. zusätzlicher Initiatoren (bzw. Initiatorenkombinationen) und
Lösemitteln, geschieht in einem zeitlich nachgeordneten Schritt (Variante II). Variante II wird

bevorzugt werden, wenn sich z. B. das Polymere nicht in ausreichendem Maße in der Vorbehandlungslösung löst.

Bei Variante I erfolgt die Pfropfung bzw. Polymerfixierung in einem zeitlich nachgeordneten
5 Schritt durch elektromagnetische Bestrahlung (im Fall der Verwendung von Photoinitiatoren) bzw. durch Zufuhr thermischer Energie (im Fall der Verwendung von Thermoinitiatoren) bzw. in einer Kombination aus beiden Energiearten (im Fall gleichzeitiger Verwendung von Thermo- und Photoinitiatoren).

- 10 Bei Variante II erfolgt dagegen die Pfropfung bzw. Polymerfixierung entweder simultan mit der Aufbringung des eigenschaftsvermittelnden Polymeren (bzw. Polymerenkombinationen) oder in einem zeitlich nachgeordneten Schritt.

15 **Vorteile der Erfindung**

- Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine bemerkenswerte Kombination von Vorteilen auf. Wie bei dem Verfahren nach der zuvor erwähnten europäischen Patentanmeldung Nr. 0 872 512 erzielt man mit beliebigen Monomeren bzw. Polymeren auf chemisch sehr verschiedenartigen Substraten dichte und gleichmäßige Beschichtungen von hervorragender
20 Beständigkeit gegenüber Umgebungseinflüssen einschließlich von Lösemitteln und Abriebkräften, ohne daß es dazu aufwendiger Vakuumeinrichtungen bedürfte. Die zu modifizierenden Kunststoffoberflächen müssen keine bestimmte Topographie aufweisen; Objekte mit einer dreidimensionalen Struktur eignen sich ebenso gut wie glatte Flächen. Dies ist insbesondere bei der nachträglichen Modifizierung von vorgefertigten Gegenständen von
25 Vorteil. Gegenüber dem Verfahren nach der erwähnten europäischen Patentanmeldung besteht ein weiterer Vorteil darin, daß hydrophile bzw. in Kontakt mit Wasser haft- sowie gleitreibungsverminderte Oberflächen innerhalb sehr kurzer Prozeßzeiten zu realisieren sind, da kein Kettenwachstum auf der Substratoberfläche stattfinden muß, um zu modifizierten Oberflächen zu gelangen. Bei Bedarf lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, je
30 nach Art des verwendeten eigenschaftsvermittelnden Polymeren, auch hydrophobe Oberflächenmodifizierungen erzielen. Da die Oberflächeneigenschaften letztlich durch das verwendete Polymer (bzw. Polymerenkombination) bestimmt werden, läßt sich prinzipiell,

abhängig von der Verfügbarkeit entsprechend eigenschaftsbestimmender Polymerer, jede denkbare Art chemischer Obeflächenausstattung erreichen.

5 Polymere Substrate

Zu den polymeren Substraten, deren Oberflächen erfindungsgemäß modifiziert werden, zählen Homo- und Copolymere, beispielsweise Polyolefine, wie Polyethylen (HDPE und LDPE), Polypropylen, Polyisobutylen, Polybutadien, Polyisopren, natürliche Kautschuke und Polyethylen-co-propylen; halogenhaltige Polymere, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, 10 Polychloropren und Polytetrafluorethylen; Polymere und Copolymere aus vinylaromatischen Monomeren, wie Polystyrol, Polyvinyltoluol, Polystyrol-co-vinyltoluol, Polystyrol-co-acrylnitril, Polystyrol-co-butadien-co-acrylnitril; Polykondensate, beispielsweise Polyester wie Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat; Polyamide wie Polycaprolactam, Polylaurinlactam und das Polykondensat aus Hexamethylendiamin und Adipinsäure; Polyether- 15 blockamide, z. B. aus Laurinlactam und Polyethylenglykole; weiterhin Polyurethane, Polyether, Polycarbonate, Polysulfone, Polyetherketone, Polyesteramide und -imide, Polyacrylnitril, Polyacrylate und -methacrylate und Polysilikone. Auch Blends aus zwei oder mehr Polymeren oder Copolymeren lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren an der Oberfläche modifizieren, ebenso wie Kombinationen aus verschiedenen Polymeren, die durch Verkleben, 20 Verschweißen oder Zusammenschmelzen miteinander verbunden sind, einschließlich der Übergangsstellen.

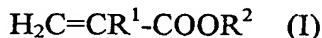
Olefinisch ungesättigte Monomere

25 Für das Verfahren eignen sich die verschiedenartigsten Monomeren mit mindestens einer olefinischen Doppelbindung, auch solche, die nicht oder nur schwierig in die Gasphase überführbar sind. Es hängt zu einem geringen Teil auch von der Art ihrer funktionellen Gruppen ab, in welchem Sinne die Oberflächen der Polymersubstrate modifiziert werden, z. B. hydrophil, hydrophob, lösemittelbeständiger, schmutzabweisend, bakterienabweisend, 30 zellproliferationshemmend usw.. Die Monomeren werden auf jeden Fall bei der Vorbehandlung der Polymersubstrate angewandt, gegebenenfalls auch zusätzlich zur Beschichtung der

vorbehandelten Polymersubstrate vor oder während der Pfropfpolymerisation. Die folgenden Erläuterungen beziehen sich auf die Monomeren für beide Verfahrensschritte.

Geeignete monoolefinische Monomere für die Vorbehandlung sind z. B. Acryl- oder Methacrylverbindungen der allgemeinen Formel

5



sowie Acrylamide und Methacrylamide der allgemeinen Formel

10



wobei R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet und R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Metallatom oder einen verzweigten oder unverzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder
15 aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder einen solchen Kohlenwasserstoffrest, der durch Carboxylgruppen, Carboxylatgruppen, Sulfonatgruppen, Alkylaminogruppen, Alkoxygruppen, Halogene, Hydroxygruppen, Aminogruppen, Dialkylaminogruppen, Phosphatgruppen, Phosphonatgruppen, Sulfatgruppen, Carboxamidogruppen, Sulfonamidogruppen, Phosphonamidogruppen oder Kombinationen
20 dieser Gruppierungen derivatisiert ist, bezeichnen.

Weitere geeignete monoolefinische Monomere für die Vorbehandlung sind Vinylverbindungen der allgemeinen Formeln

25



oder

30



und Malein- und Fumarsäurederivate der allgemeinen Formel

35



wobei die Substituenten R^4 gleich oder verschieden sein können und jeweils ein Wasserstoffatom, einen aromatischen Rest oder eine Methylgruppe bezeichnen oder die gleiche Bedeutung wie R^2 haben und R^5 für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine Hydroxylgruppe steht, dieselbe Bedeutung wie R^2 hat oder eine Ethergruppe der Formel $-OR^2$,
5 in der R^2 wie zuvor definiert ist, bezeichnet.

Bevorzugte, unter die Formeln I bis V fallende Monomere für das Verfahren nach der Erfindung sind

- Carboxyl- oder Carboxylatgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Acrylsäure,
10 Methacrylsäure, Maleinsäure und deren Derivate,
- Sulfonatgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Natriumstyrolsulfonat
- Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, wie Hydroxyethylmethacrylat,
- Amino- oder Ammoniumgruppen enthaltende Monomere sowie
- Phosphatgruppen enthaltende Monomere.

15

Auch Monomere mit zwei olefinischen Doppelbindungen und der allgemeinen Formel



20

in denen R^6 einen zweiwertigen organischen Rest bezeichnet und R^1 die angegebene Bedeutung hat, eignen sich zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren. Sie werden als Vernetzer vorzugsweise in Verbindung mit monoolefinischen Monomeren eingesetzt, zweckmäßig in Mengen von 0,5 bis 10 Molprozent, bezogen auf die monoolefinischen Monomere,
25 wodurch vernetzte Pfropfcopolymere entstehen. Die Vernetzer können bereits in der Lösung zur Vorbehandlung enthalten sein.

Von den geeigneten monoolefinischen Monomeren I bis V seien z.B. erwähnt: (Meth)acrylsäure, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat,
30 tert.-Butylaminoethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäureamid, (Meth)acrylnitril, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Styrolsulfonsäure, Natriumvinylsulfonat, Natriumstyrolsulfonat,

Natriumvinylphosphonat, Natriumvinylstyrolsulfonat, tert.-Butylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäurediethylester, Maleinsäureimid, Fumarsäure und Fumarsäuredimethylester.

5

Beispiele für geeignete diolefinische Monomere VI sind u.a. 1,4-Butandiol di(meth)acrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykol(600)-diacrylat, N,N-Methylenbisacrylamid oder Divinylbenzol.

10

Photoinitiatoren

Als Polymerisationsinitiatoren lassen sich alle gängigen Photoinitiatoren verwenden, wie z. B. Benzoin, Benzoinderivate, Benzilketale, α -Hydroxyketone, Peroxide, Azoverbindungen, Azoxyverbindungen, Diazosulfonate, Diazosulfone, Diazothioether, Diacyldiazomethane, Diarylsulfide, heteroaromatisch substituierte Disulfide, Diarylsulfide, Tetraalkylthiuramdisulfide, Dithiocarbonate oder Dithiocarbamate, speziell Benzophenon, Acetophenon, Fluoren, Benzaldehyd, Propiophenon, Anthrachinon, Carbazol, 3- oder 4-Methylacetophenon, 4,4'-Dimethoxybenzophenon, Allylacetophenon, 2,2'-Diphenoxyacetophenon, Benzoin, Benzoinmethylether, Benzoinethylether, Benzoinpropylether, Benzoinacetat, Benzoinphenylcarbamate, Benzoinacrylat, Benzoinphenylether, Benzoylperoxid, Dicumylperoxid, Azobisisobutyronitril, Phenyldisulfid, Acylphosphanoxide oder Chlormethylantrachinon sowie Kombinationen hiervon.

Thermoinitiatoren

Unter Thermoinitiatoren im Sinne dieser Erfindung werden Verbindungen verstanden, die beim Erhitzen unter Bildung freier Radikale zerfallen, die ihrerseits die Pfreppolymerisation auslösen. Von den geeigneten Verbindungsklassen seien beispielsweise genannt: Azoverbindungen, Peroxide, Hydroperoxide, Perester, Persulfate, Peroxycarbonate, Ketonperoxide, Disulfide sowie Dibenzyl-derivate bzw. Kombinationen dieser Verbindungen. Diese Thermoinitiatoren, wie z. B. das 2,2'-Azo-bis-(isobuttersäurenitril), sind gut bekannt, und viele sind im Handel erhältlich.

Eigenschaftbestimmende Polymere

Als eigenschaftsbestimmende Polymere lassen sich alle verfügbaren Makromoleküle verwenden, die in der gewählten Reaktionsumgebung löslich sind und darüber hinaus mit den im Verlauf der Reaktion entstehenden Radikalen reagieren. Dies sind insbesondere Homo- und Copolymere mit Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen, wie z.B. Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäuresalze, Polyacrylsäureamid, Poly(acrylsäureamid-co-acrylsäure), Polyacrylnitril, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyethylenglykole, Polyolefine, wie Polyethylen (HDPE und LDPE), Poly(ethylen-co-acrylsäure), Poly(ethylen-co-methacrylsäure), Poly(ethylen-co-acrylsäure) Natriumsalz, Polyethylenimin, Polypropylen, Polyisobutylen, Polybutadien, Polyisopren, natürliche Kautschuke und Polyethylen-co-propylen; halogenhaltige Polymere, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid; Polymere und Copolymere aus vinylaromatischen Monomeren, wie Polystyrol, Polyvinyltoluol, Polystyrol-co-vinyltoluol, Polystyrol-co-acrylnitril, Polystyrol-co-butadien-co-acrylnitril; Polykondensate, beispielsweise Polyester, wie Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat; Polyamide, wie Polycaprolactam, Polylaurinlactam und das Polykondensat aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure; Polyetherblockamide, z. B. aus Laurinlactam und Polyethylenglykol mit durchschnittlich 8, 12, oder 16 Ethoxygruppen; weiterhin Polyurethane, Polyether, Polycarbonate, Polysulfone, Polyetherketone, Polyesteramide und -imide, Polyacrylnitril, Polyacrylate und -methacrylate oder Polysilikone.

20

Technisch interessant sind hydrophobe oder hydrophile Polymere, z. B. zur Herstellung von hydrophilen Sperrschichten auf hydrophoben Substraten oder umgekehrt oder z. B. zur nachträglichen Hydrophilierung hydrophoben Substratoberflächen.

25

Vorbehandlung der Substratoberflächen

Es ist ein wesentliches Merkmal der Erfindung, daß das Polymersubstrat zunächst mit einem Photoinitiator und/oder einem Thermoinitiator und mindestens einem Monomer vorbehandelt wird. Die Vorbehandlung erfolgt zweckmäßig mit einer Lösung dieser Komponenten ineinander, wobei die Menge des Initiators im allgemeinen 0,01 bis 40 Gew.-%, vorteilhaft 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Monomer, beträgt. Die Wahl des Initiators und des Monomers richtet sich u.a. nach der Löslichkeit dieser Komponenten ineinander und der

30

chemischen Natur des Substrates. Das Monomer muß das Polymersubstrat anquellen können und somit die Penetration des Initiators in die oberflächennahen Zonen des Polymersubstrats ermöglichen. Ob auch das für die Vorbehandlung verwendete Monomer die erwünschten oberflächenmodifizierenden Eigenschaften vermittelt, spielt zunächst keine Rolle. Man kann
5 also durchaus mit einem Monomer vorbehandeln, das das Polymersubstrat gut anquillt, den Initiator gut löst und penetrieren läßt, aber nicht die letztlich gewünschten modifizierenden Eigenschaften vermittelt, und in der Pfropfphase mit dem primär eigenschaftsvermittelnden Polymeren arbeiten. Die optimalen Kombinationen von Substratpolymer, Initiator und Monomer für die Vorbehandlung lassen sich durch orientierende Versuche unschwer ermitteln,
10 exemplarische Vorgehensweisen sind in den folgenden Beispielen aufgezeigt. Beispielsweise sind (Meth)acrylsäure und/oder ihre Ester in Verbindung mit Azobisisobutyronitril gut für die Vorbehandlung von Polyamid-, Polyurethan-, Polyetherblockamid- oder Polyesteramid- oder -imid-Substraten geeignet.

15 Es ist zweckmäßig, daß die Mischung zur Vorbehandlung des Polymersubstrats zumindest im wesentlichen aus dem Initiator und mindestens einem Monomer besteht. Die Mischung kann also ausschließlich aus den genannten Bestandteilen bestehen oder eine definierte Menge, z. B. bis zu 80, vorteilhaft bis zu 50 Gewichtsprozent eines Lösemittels sowie gegebenenfalls bereits das eigenschaftsvermittelnde Polymer in Mengen bis zu 50 Gewichtsprozent enthalten. Die
20 Zugabe eines Lösemittels kann z. B. dann erforderlich sein, wenn sich das Monomer und der Initiator nicht oder nicht gut zu einer homogenen Mischung oder Lösung mischen lassen bzw. das eigenschaftsvermittelnde Polymer anderenfalls nicht löslich ist oder das Substrat mit dem Monomer allein zu stark quillt. Insbesondere für eine nachträgliche Modifizierung von englumigen Hohlräumen ist es von entscheidender Bedeutung, daß eine zu starke Quellung,
25 verbunden mit einer Volumenexpansion des zu modifizierenden Materials und somit einer Verkleinerung des Lumens vermieden wird. Geeignete Lösemittel sind z. B. Wasser, Aceton, Methylethylketon, Butanon, Cyclohexanon, Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Heptan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Dichlormethan, Trichlormethan,
30 Ethylacetat, Propylacetat, Amylacetat oder Acetonitril. Die optimale Art und Menge des Lösemittels lassen sich für eine bestimmte Aufgabenstellung durch orientierende Versuche unschwer ermitteln.

Die Behandlung des Polymersubstrats mit dem Initiator und dem Monomer soll so erfolgen, daß die Oberfläche des Polymersubstrats leicht quillt. Die Behandlungsdauer hängt von der jeweiligen Kombination von Polymersubstrat, Initiator, Monomer und gegebenenfalls eigenschaftsvermittelndem Polymer sowie von der Temperatur ab. Sie braucht nur 1 bis 60
5 Sekunden zu betragen und beträgt vorteilhaft 1 bis 30 Sekunden. Die optimalen Temperaturen und Behandlungszeiten lassen sich unschwer durch orientierende Versuche ermitteln; typische Vorgehensweisen sind in den Beispielen aufgezeigt. Vorzugsweise erfolgt die Behandlung des Polymersubstrats mit dem Initiator und dem aliphatisch ungesättigten Monomer bei einer Temperatur von -20 bis 200 °C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 0 bis 80 °C und
10 insbesondere bei 10 bis 60 °C.

Lösungen aus oder mit dem Monomer, dem Initiator und gegebenenfalls dem eigenschaftsbestimmenden Polymeren (Variante I) zur Behandlung des Polymersubstrats können durch übliche Beschichtungsverfahren, wie Aufsprühen, Bestreichen oder Tauchen, auf das
15 Polymersubstrat aufgebracht werden.

In vielen Fällen ist es zweckmäßig, vor der Pffropfpolymerisation von dem vorbehandelten Substrat oberflächlich anhaftendes Monomer und anhaftenden Initiator zu entfernen. Dies kann z.B. durch kurzzeitiges Tauchen (zweckmäßig einige Sekunden bis zu etwa einer Minute) in
20 ein geeignetes Lösemittel (wie zuvor beschrieben), in welchem das verwendete eigenschaftsvermittelnde Polymer nur geringfügig löslich ist, geschehen.

Alternativ kann man das vorbehandelte Substrat mit Lösemittel abspülen. Wenn man anhaftendes Monomer und anhaftenden Initiator entfernt, erhält man bei der Pffropfpolymerisation
25 eine in noch höherem Maße extraktionsbeständige und homogene Beschichtung. Zwischen der Vorbehandlung des Polymersubstrats und der Aufbringung des Polymers kann neben den Reinigungsschritten (s. oben) auch ein Trocknungsschritt erfolgen.

30 **Pffropfpolymerisation**

Die Pffropfpolymerisation der Monomeren wird durch Erhitzen des Substrats ausgelöst, wenn ein Thermoinitiator verwendet wurde, und durch Bestrahlen bei Verwendung eines

Photoinitiators. Das Polymersubstrat kann, wie beschrieben, vollständig vorbehandelt (Variante I) oder in einem zeitlich nachgeordneten Schritt mit dem eigenschaftsbestimmenden Polymeren (bzw. Polymerenkombination) versehen werden (Variante II). Statt die eigenschaftsbestimmenden Polymere, wie erwähnt, nach üblichen Beschichtungsverfahren aufzubringen, kann man auch das Aufbringen mit der thermischen Pfropfung verbinden, indem man das vorbehandelte Substrat in eine erhitzte Lösung des eigenschaftsbestimmenden Polymeren taucht. Als Lösemittel sind die für die Vorbehandlung brauchbaren Lösemittel geeignet, es können jedoch auch andere Lösungsmittel verwendet werden, in denen das eigenschaftsvermittelnde Polymere gut löslich ist. Man arbeitet im allgemeinen mit Lösungen, die 2 bis 50 Gewichtsprozent Polymer enthalten. Das vorbehandelte Polymersubstrat steht in Kontakt mit einer flüssigen Phase, nämlich der Polymerlösung. Es kann also getaucht oder mit der Polymerlösung beschichtet sein.

15

Bei Verwendung eines Photoinitiators wird die Pfropfpolymerisation der Monomeren sowie des eigenschaftsbestimmenden Polymeren (bzw. Polymerenkombination) im allgemeinen durch elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 180 bis 1 200 nm, bevorzugt von 200 bis 800 nm und insbesondere von 200 bis 400 nm induziert. Die Strahlung in diesem Wellenlängenbereich ist relativ weich und greift in aller Regel das Polymersubstrat nicht an. Es ist ein besonderes Merkmal der vorliegenden Erfindung, daß die Pfropfung über den Initiator erfolgt und nicht oder nur in untergeordnetem Maße durch strahlungsinduzierte Kettenspaltung im Polymersubstrat. Man arbeitet z. B. mit einem Excimer-UV-Strahler der Fa. Heraeus, D-63801 Neuostheim mit kontinuierlicher Strahlung, z. B. mit XeCl oder XeF als Strahlermedium. Im Prinzip sind auch Quecksilberdampflampen mit breitem UV-Spektrum und Strahlungsanteilen im sichtbaren Bereich bzw. in den o. g. Bereichen brauchbar. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 30 bis 300 Sekunden. Die Expositionszeiten hängen u.a. von der Geometrie der bestrahlten Substrate ab. Gegenstände mit ausgeprägter dreidimensionaler Charakteristik müssen gedreht werden und erfordern längere Bestrahlung. Die strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation läuft vorteilhaft im Temperaturbereich von 0 bis 100 °C ab.

Bei Verwendung eines Thermoinitiators wird die Pfropfpolymerisation durch Erhitzen des vorbehandelten und gegebenenfalls mit einem weiteren Monomer versehenen Polymer-substrates ausgelöst.

- 5 Die angewandten Temperaturen hängen von der Zerfallsrate des Thermoinitiators ab; sie müssen auf jeden Fall unterhalb der Schmelz- bzw. Erweichungstemperatur des Polymersubstrats liegen. Bei Verwendung eines Thermoinitiators arbeitet man im allgemeinen bei 50 bis 150 °C. Sowohl bei der Variante I als auch bei der Variante II kann man die erforderliche Temperatur elegant durch Strahlungsheizung einstellen, z. B. mit Infrarotstrahlen
10 oder Mikrowellen. Die erforderlichen Bestrahlungszeiten lassen sich durch orientierende Versuche unschwer ermitteln; sie liegen im allgemeinen bei 1 bis 60 min.

Wahlweise Nachbehandlung

- 15 Nach der Pfropfpolymerisation kann man etwaige Restmonomere durch Extraktion mit einem Lösemittel entfernen. So können z. B. hydrophile Monomere mit Wasser extrahiert werden. Weiterhin lassen sich funktionelle Gruppen der Beschichtung in üblicher Weise ganz oder teilweise in Derivate überführen. So kann man Carboxylgruppen zu Carboxylatgruppen neutralisieren, Carbonestergruppen zu Hydroxyl- oder Carbonsäuregruppen sowie
20 Carbonamid- oder Nitrilgruppen zu Carboxylgruppen verseifen. Weitere Derivatisierungen von erfindungsgemäß modifizierten Polymersubstraten können nach allgemeinen Verfahren (H. Beyer, Lehrbuch der organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1988, S. 260 ff) vorgenommen werden.

25

Verwendung der modifizierten Polymersubstrate

- Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäß modifizierten Polymersubstrate zur Herstellung von medizintechnischen Erzeugnissen und die so hergestellten medizintechnischen Erzeugnisse als solche. Die Erzeugnisse können
30 erfindungsgemäß modifizierte Polymersubstrate enthalten oder aus diesen bestehen. Solche Erzeugnisse basieren vorzugsweise auf Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -imiden, PVC, Polyolefinen, Polysilikon, Polysiloxanen,

Polymethacrylat oder Polyterephthalaten, die erfindungsgemäß modifizierte Oberflächen aufweisen, vorzugsweise mit Carboxyl- oder Carboxylatgruppen, Sulfonatgruppen, Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen enthaltenden Monomeren modifizierte Oberflächen. Medizintechnische Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise und insbesondere Katheter, Blutbeutel, Drainagen, Führungsdrähte und Operationsbestecke, Dialyse- und Oxygenatormembranen, Intraokularlinsen und Kontaktlinsen.

Außerdem sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß an der Oberfläche modifizierten Polymersubstrate zur Herstellung von Hygieneerzeugnissen und die Hygieneerzeugnisse als solche. Die Erzeugnisse können erfindungsgemäß modifizierte Polymersubstrate enthalten oder aus diesen bestehen. Die obigen Ausführungen über bevorzugte Materialien für medizinische Erzeugnisse gelten entsprechend. Solche Hygieneerzeugnisse sind beispielsweise Zahnbürsten, Toilettensitze, Käämme und Verpackungsmaterialien. Unter die Bezeichnung Hygieneartikel fallen auch andere Gegenstände, mit denen viele Menschen in Berührung kommen, wie Telefonhörer, Handläufe von Treppen, Tür- und Fenstergriffe sowie Haltegurte und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln.

20

Des weiteren sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß an der Oberfläche modifizierten Polymersubstrate zur Herstellung von hydrophilierten Gebrauchsmaterialien und die Gebrauchsmaterialien als solche. Hierzu zählen beispielsweise modifizierte Folien für den Druckbereich, insbesondere Inkjetfolien, Freizeitkleidung wie Surf- oder Taucheranzüge sowie Schlauchmaterialien für Fermentationsreaktoren.

Zur weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

Beispiel 1:

Ein Polyurethanschlauch (Pellethane®) wird auf einen vorbereiteten Draht aufgespannt und zugeschmolzen. Im Anschluß wird er mit einem Stück Tesafilm am Draht befestigt. Es wird eine Lösung aus 95 g Acrylsäure und 5 g 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon hergestellt. Der vorbereitete Schlauch wird für 20 Sekunden in diese, auf 35 °C thermostatisierte Lösung eingetaucht. Im Anschluß wird der so vorbehandelte Schlauch für 20 Sekunden in eine auf 35° C thermostatisierte Lösung aus 5 g Polyacrylsäure-Natriumsalz, 29 g entmineralisiertem Wasser, 6 g Natriumstyrolsulfonat, 58 g Acrylsäure und 2 g 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon getaucht. Der Schlauch wird dann in einer Drehvorrichtung arretiert, die Drehung wird gestartet (60U/min) und der Schlauch wird 4 Minuten belichtet. Als Belichtungseinheit findet eine Excimer-Strahlungseinheit der Fa. Heraeus (Nennleistung 1000 Watt, 308 nm) Verwendung. Der Abstand zur Strahlungsquelle beträgt 4 cm.

Nach Beendigung der Bestrahlung wird der Schlauch zwei Stunden in VE-Wasser von 60 ° C gelagert, im Anschluß für zwei Stunden bei 60 °C getrocknet.

Analyse des Kontaktwinkels:

Behandelter Polyurethanschlauch (Pellethane®): 10°

Unbehandelter Polyurethanschlauch (Pellethane®): 101°

20

Beispiel 2:

Ein Polyurethanschlauch (Pellethane®) wird auf einen vorbereiteten Draht aufgespannt und zugeschmolzen. Im Anschluß wird er mit einem Stück Tesafilm am Draht befestigt. Es wird eine Lösung aus 95 g Acrylsäure und 5 g 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon hergestellt. Der vorbereitete Schlauch wird für 20 Sekunden in diese, auf 35 °C thermostatisierte Lösung eingetaucht. Im Anschluß wird der so vorbehandelte Schlauch für 20 Sekunden in eine auf 35° C thermostatisierte Lösung aus 5 g Polyacrylsäure, 27 g entmineralisiertem Wasser, 6 g Natriumstyrolsulfonat, 58 g Acrylsäure und 4 g 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon getaucht. Der Schlauch wird dann in einer Drehvorrichtung arretiert, die Drehung wird gestartet (60U/min) und der Schlauch wird 4 Minuten belichtet. Als Belichtungseinheit findet eine Excimer-Strahlungseinheit der Fa. Heraeus (Nennleistung 1000 Watt, 308 nm) Verwendung. Der Abstand zur Strahlungsquelle beträgt 4 cm.

Nach Beendigung der Bestrahlung wird der Schlauch zwei Stunden in VE-Wasser von 60 °C gelagert, im Anschluß für zwei Stunden bei 60 °C getrocknet.

Analyse des Kontaktwinkels:

- | | | |
|---|--|------|
| 5 | Behandelter Polyurethanschlauch (Pellethane®): | 15° |
| | Unbehandelter Polyurethanschlauch (Pellethane®): | 102° |

Beispiel 3:

- 10 Ein Polyurethanschlauch (Pellethane®) wird auf einen vorbereiteten Draht aufgespannt und zugeschmolzen. Im Anschluß wird er mit einem Stück Tesafilm am Draht befestigt. Es wird eine Lösung aus 95 g Acrylsäure und 5 g 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon hergestellt. Der vorbereitete Schlauch wird für 20 Sekunden in diese, auf 35 °C thermostatisierte Lösung eingetaucht. Im Anschluß wird der so vorbehandelte Schlauch für 20 Sekunden in eine auf 35
- 15 °C thermostatisierte Lösung aus 5 g Polyvinylpyrrolidon, 27 g entmineralisiertem Wasser, 6 g Natriumstyrolsulfonat, 58 g Acrylsäure und 4 g 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon getaucht. Der Schlauch wird dann in einer Drehvorrichtung arretiert, die Drehung wird gestartet (60U/min) und der Schlauch wird 4 Minuten belichtet. Als Belichtungseinheit findet eine Excimer-Strahlungseinheit der Fa. Heraeus (Nennleistung 1000 Watt, 308 nm) Verwendung.
- 20 Der Abstand zur Strahlungsquelle beträgt 4 cm.

Nach Beendigung der Bestrahlung wird der Schlauch zwei Stunden in VE-Wasser von 60 °C gelagert, im Anschluß für zwei Stunden bei 60 °C getrocknet.

- 25 Analyse des Kontaktwinkels:

Behandelter Polyurethanschlauch (Pellethane®):	12°
Unbehandelter Polyurethanschlauch (Pellethane®):	100°

30 Beispiel 4:

Ein Polyurethanschlauch (Pellethane®) wird auf einen vorbereiteten Draht aufgespannt und zugeschmolzen. Im Anschluß wird er mit einem Stück Tesafilm am Draht befestigt. Der

vorbereitete Schlauch wird für 30 Sekunden in eine auf 40 °C thermostatisierte Lösung aus 5 g Polyvinylpyrrolidon, 27 g entmineralisiertem Wasser, 6 g Natriumstyrolsulfonat, 58 g Acrylsäure und 4 g 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon getaucht. Der Schlauch wird dann in einer Drehvorrichtung arretiert, die Drehung wird gestartet (60U/min) und der Schlauch wird 4
5 Minuten belichtet. Als Belichtungseinheit findet eine Excimer-Strahlungseinheit der Fa. Heraeus (Nennleistung 1000 Watt, 308 nm) Verwendung. Der Abstand zur Strahlungsquelle beträgt 4 cm.

Nach Beendigung der Bestrahlung wird der Schlauch zwei Stunden in VE-Wasser von 60 °C gelagert, im Anschluß für zwei Stunden bei 60° C getrocknet.

10

Analyse des Kontaktwinkels:

Behandelter Polyurethanschlauch (Pellethane®): 18°

Unbehandelter Polyurethanschlauch (Pellethane®): 101°

15

Beispiel 5:

Ein Polyurethanschlauch (Pellethane®) wird auf einen vorbereiteten Draht aufgespannt und zugeschmolzen. Im Anschluß wird er mit einem Stück Tesafilm am Draht befestigt. Der vorbereitete Schlauch wird für 40 Sekunden in eine auf 45 °C thermostatisierte Lösung aus 5 g
20 Natriumstyrolsulfonat, 59 g Acrylsäure und 2 g Azobisisobutyronitril getaucht. Der Schlauch wird dann in einer Apparatur, die eine thermostatisierte Stickstoffatmosphäre von 80 °C enthält, für 30 Minuten gelagert. Danach wird der Schlauch zwei Stunden in VE-Wasser von 60 °C gelagert, im Anschluß für zwei Stunden bei 60 °C getrocknet.

25 Analyse des Kontaktwinkels:

Behandelter Polyurethanschlauch (Pellethane®): 28°

Unbehandelter Polyurethanschlauch (Pellethane®): 102°

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Modifizierung der Oberfläche von Polymersubstraten mittels durch elektromagnetische Strahlung oder thermisch induzierter Pfropfreaktion mindestens eines olefinisch ungesättigten Monomers und mindestens eines Polymers
dadurch gekennzeichnet,
daß das Polymersubstrat vor der Pfropfung mit dem mindestens einem Polymer mit einer Lösung aus
 - a) mindestens einem olefinisch ungesättigtem Monomer,
 - b) mindestens einem Thermoinitiator
und/oder mindestens einem Photoinitiator,
 - c) gegebenenfalls einem Lösungsmittel
vorbehandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Lösung zusätzlich
 - d) ein oder mehrere Polymere enthältund die Pfropfung unmittelbar nach der Vorbehandlung erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Lösung zusätzlich
 - e) einen Vernetzer
enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß zwischen der Vorbehandlung und der Aufbringung des Polymers ein Trocknungs- oder Reinigungsschritt erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

daß das mindestens ein Monomer für die Vorbehandlung eine Acryl- oder Methacrylverbindung der allgemeinen Formel



oder ein Acrylamid und Methacrylamid (I) der allgemeinen Formel



ist, wobei

R^1 ein Wasserstoffatom, oder eine Methylgruppe bedeutet, R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Metallatom oder einen verzweigten oder unverzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder einen solchen Kohlenwasserstoffrest, der durch Carboxylgruppen, Carboxylatgruppen, Sulfonatgruppen, Alkylaminogruppen, Alkoxygruppen, Halogene, Hydroxygruppen, Aminogruppen, Dialkylaminogruppen, Phosphatgruppen, Phosphonatgruppen, Sulfatgruppen, Carboxamidogruppen, Sulfonamidogruppen, Phosphonamidogruppen oder Kombinationen dieser Gruppierungen derivatisiert ist, bezeichnen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4

dadurch gekennzeichnet,

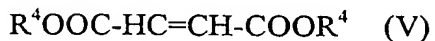
daß das mindestens ein Monomer für die Vorbehandlung eine Vinylverbindung der allgemeinen Formeln,



oder



oder ein Malein- und Fumarsäurederivat der allgemeinen Formel



5 ist, wobei die Substituenten R^4 gleich oder verschieden sein können und jeweils ein Wasserstoffatom, einen aromatischen Rest oder eine Methylgruppe bezeichnen oder die gleiche Bedeutung wie R^2 in Anspruch 5 haben und R^5 für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine Hydroxylgruppe steht, dieselbe Bedeutung wie R^2 hat oder eine Ethergruppe der Formel $-OR^2$, in der R^2 wie in Anspruch 5 definiert ist, be-zeich-
10 net.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Vernetzer Monomere mit zwei olefinischen Doppelbindungen der allgemeinen
15 Formel



20 in der R^6 einen zweiwertigen organischen Rest bezeichnet und R^1 die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung hat.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Photoinitiator ein Benzoin, Benzoinderivat, Benzilketal oder α -Hydroxyketon
25 verwendet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Thermoinitiator eine Azoverbindung oder eine Peroxoverbindung
30 verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet,
daß das vorbehandelte Polymersubstrat bei der Propfpolymerisation in eine Lösung des Polymers getaucht ist.

- 5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß bei Verwendung eines Photoinitiators die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung 180 bis 1 200 nm beträgt.
- 10 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Pfropfung bei Verwendung eines Thermoinitiators bei einer Temperatur von 50 - 150 °C initiiert wird.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Pfropfung durch Infrarot- oder Mikrowellenstrahlung initiiert wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
20 dadurch gekennzeichnet,
daß das Polymer hydrophil ist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13
dadurch gekennzeichnet,
25 daß das Polymer hydrophob ist.
16. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 15 modifizierten Polymersubstrate zur Herstellung von medizintechnischen Erzeugnissen.
- 30 17. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 15 modifizierten Polymersubstrate zur Herstellung von Hygieneerzeugnissen.

18. Medizintechnische Erzeugnisse, die ein gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15 modifiziertes Polymersubstrat enthalten oder daraus bestehen.
19. Hygieneerzeugnisse, die ein gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15 modifiziertes Polymersubstrat enthalten oder daraus bestehen.

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/00545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J7/04 C08G81/02 C08J7/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08G C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 09 054 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 7 January 1999 (1999-01-07) claims 1,12,13,15-20	1-19
A	WO 95 29203 A (ALLMER KLAS ; PHARMACIA BIOTECH AB (SE)) 2 November 1995 (1995-11-02) claim 1	1
A	WO 97 39838 A (KATOOT MOHAMMAD W) 30 October 1997 (1997-10-30) claims 1,2,9	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 May 2000

Date of mailing of the international search report

06/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/00545

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19809054	A	07-01-1999	CA 2241483 A	28-12-1998
			EP 0893164 A	27-01-1999
			JP 11080394 A	26-03-1999
			NO 983012 A	29-12-1998
WO 9529203	A	02-11-1995	AU 2354695 A	16-11-1995
			EP 0793685 A	10-09-1997
			JP 9512294 T	09-12-1997
			US 5773488 A	30-06-1998
WO 9739838	A	30-10-1997	US 5932299 A	03-08-1999
			AU 3115797 A	12-11-1997
			CA 2252877 A	30-10-1997
			EP 0958066 A	24-11-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00545

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J7/04 C08G81/02 C08J7/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J C08G C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 198 09 054 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 7. Januar 1999 (1999-01-07) Ansprüche 1,12,13,15-20	1-19
A	WO 95 29203 A (ALLMER KLAS ; PHARMACIA BIOTECH AB (SE)) 2. November 1995 (1995-11-02) Anspruch 1	1
A	WO 97 39838 A (KATOOT MOHAMMAD W) 30. Oktober 1997 (1997-10-30) Ansprüche 1,2,9	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Mai 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Niaounakis, M

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00545

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19809054 A	07-01-1999	CA 2241483 A	28-12-1998
		EP 0893164 A	27-01-1999
		JP 11080394 A	26-03-1999
		NO 983012 A	29-12-1998
WO 9529203 A	02-11-1995	AU 2354695 A	16-11-1995
		EP 0793685 A	10-09-1997
		JP 9512294 T	09-12-1997
		US 5773488 A	30-06-1998
WO 9739838 A	30-10-1997	US 5932299 A	03-08-1999
		AU 3115797 A	12-11-1997
		CA 2252877 A	30-10-1997
		EP 0958066 A	24-11-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)